Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی وکانی شناسی ایران

سال سی و دوم، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۳۷۹ تا ۳۹۲

سنتز و مشخصه‌یابی نانوفوتوکاتالیزور قابل بازیافت Ag_2S/ZnS پوشش داده شده با نانوذرات Fe_3O_4 در تخریب رنگ متیل قرمز

محبوبه بیگمرادی[1]، پروانه ایرانمنش[*1]، سمیرا سعیدنیا [2]

۱- گروه فیزیک، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۸/۲۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، نخست نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS به وسیله نانوذرات نقره به همراه ZnS سنتز شد سپس با بارگذاری مگنتایت روی آن، نانوکامپوزیت مغناطیسی $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه گردید. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و ریختاری این نانوکامپوزیت‌ها از روش‌های مختلفی از جمله پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی عبوری، طیف‌سنجی نورتابی و تخلخل‌سنجی استفاده شد. الگوی پراش پرتو x با قله‌های مشخصه ساختار مکعبی ZnS، Fe_3O_4 و ساختار تک میل Ag_2S را تایید کرد. تحلیل FTIR به‌خوبی تشکیل پیوندهای شیمیایی مولکول‌ها را نشان داد. تخلخل نانوکامپوزیت‌ها و حضور مزوحفره‌ها به روش برونر-امیت-تلر (BET) تایید شد. شدت قله نورتابی نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ ضعیف‌تر از نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS است که نشان دهنده کاهش موثر بازترکیب جفت الکترون-حفره و افزایش طول عمر الکترون-حفره است. این رخداد باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیزوری $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ شد. در آخر، میزان تخریب رنگ متیل قرمز توسط این فوتوکاتالیزورها بررسی شد که نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ رنگ متیل قرمز را زیر تابش نور فرابنفش به ترتیب ۷۶٫۴۰ و ۹۰٫۸۰ درصد در مدت زمان ۷۵ دقیقه تخریب کردند.

واژه‌های کلیدی: *نانوکامپوزیت؛ مگنتایت؛ Ag_2S/ZnS؛ روش BET ؛ عملکرد فوتوکاتالیزوری.*

مقدمه

آلودگی محیط زیست طبیعی در حال حاضر به دلیل پیشرفت سریع فناوری و انقلاب صنعتی یک نگرانی عمده است. به ویژه آلودگی آب‌های طبیعی خطر قابل‌توجهی برای سلامتی است و بر کیفیت زندگی انسان و اکوسیستم اثر می‌گذارد [۱، ۲]. تخلیه پساب‌های صنعتی دربردارنده سموم مختلف از منابع اصلی آلاینده در منابع آبی است. برای حل این مشکل از روش‌های مختلفی از جمله فرامرکز گریزی، ته نشینی، صافی، جذب کربن فعال، تصفیه ازن، روش‌های گرانشی و شناوری، اکسایش، اسمز معکوس و فوتوکاتالیز استفاده شده است. این روش‌ها آب آلوده را با تخریب ترکیب‌های آلی موجود در آن تمیز می‌کنند [۳-۷]. در میان این روش‌ها، فوتوکاتالیز به دلیل توانایی آن در تجزیه مولکول‌های رنگ آلی در فاضلاب به مواد بی‌ضرر به طور گسترده به کار رفته است [۸، ۹]. فوتوکاتالیزورهای نیمرسانا با یک منبع نور با طول موج ویژه کار می‌کنند تا با انتقال الکترون‌ها به نوار رسانش و حفظ حفره‌ها در نوار ظرفیت، جفت الکترون-حفره تولید کنند. جفت الکترون-حفره تولید شده مجموعه ای از واکنش‌های شیمیایی پیچیده را بر روی سطوح نیمرسانا آغاز می‌کند که منجر به تخریب آلاینده‌های جذب شده و همچنین حذف باکتری‌ها و برخی ویروس‌ها طی تصفیه ثانویه فاضلاب می‌شود. تاکنون چند فوتوکاتالیزور نیمرسانا چون سولفیدها

**نویسنده مسئول، تلفن ۰۹۱۵۵۱۱۷۵۸۴: نمابر: ۰۳۴۳۱۳۱۲۴۲۹، پست الکترونیکی: p.iranmanesh@vru.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

[۱۰-۱۳]، اکسیدها [۱۴-۱۹] و اکسی نیتریدها [۲۰-۲۳] برای تخریب آلاینده‌های آلی سمی در فاضلاب بررسی شده‌اند. هدف اصلی ارائه یک فوتوکاتالیزور موثر، کارآمد، ارزان و در دسترس است که بتوان آن را بازیابی کرد و در واکنش دوباره استفاده کرد. این دسته از مواد توانایی بالایی برای بهبود عملکرد و قابلیت‌های گسترده فراورده ها در برخی از بخش‌های صنعتی به ویژه در الکترونیک دارد. نیمرساناهای سولفید نقره (Ag_2S) و سولفید روی (ZnS) به طور گسترده برای ساخت دستگاه‌های الکترونیکی مدرن استفاده می‌شوند. گسترش نانوکامپوزیت‌های نیمرسانا شامل نانوذرات Ag_2S و ZnS امکان تنظیم گاف نواری را برای چنین ساختارهای نامتجانسی فراهم می‌کند [۲۴]. Ag_2S اغلب با دیگر کاتالیزورهای نیمرسانا ترکیب می‌شود تا یک فوتوکاتالیزور مرکب را تشکیل دهد که عملکرد فوتوکاتالیزوری را بهبود ببخشد. این ماده دارای گاف نواری کوچکی بین ۰٫۹ تا ۱٫۰۵ eV است که آن را به یک ماده نیمرسانا برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری زیر تابش مرئی و فروسرخ نزدیک (NIR) تبدیل می‌کند. با این حال، چند عیب این کاتالیزور چون انباشت ذرات، اکسایش آسان و جداسازی دشوار ممکن است عملکرد کاتالیزوری آن را محدود کند [۲۵]. در میان نیمرساناهای مورد بررسی، سولفیدهای فلزی به دلیل داشتن گاف نواری مناسب، امیدوارکننده ترین عملکرد را برای تصفیه آب در زیر نور مرئی نشان داده‌اند. به ویژه، ZnS به دلیل توانایی منفی بالای الکترون‌های برانگیخته و تولید سریع جفت الکترون-حفره و هم‌چنین غیرسمی بودن، سازگاری با محیط‌زیست و پایداری بالا، از بهترین فوتوکاتالیزورها شناخته می‌شود [۲۶]. افزون بر این، ZnS یک ماده مفید و کارآمد است، اما برخی اشکال‌های اساسی نیز دارد، از جمله سطح محدود، بازده جداسازی ضعیف و توانایی کم برای انتقال حامل‌ها با تحریک نور [۲۷]. به احتمال بسیار بهترین روش جایگزین برای غلبه بر این اشکال‌ها، تشکیل نانوساختارهای مرکب است. ساختارهای نامتجانس شامل بیش از یک جزء فعال، برای کاربردهای عملی جذاب هستند، هم محاسبه‌های نظری و هم نتایج تجربی ویژگی‌های نوری قابل‌توجه نانوساختارهای مرکب را در مقایسه با اجزای جداگانه آن‌ها تایید می‌کنند [۲۸]. نانوذرات مغناطیسی به دلیل ویژگی‌هایی چونسطح ویژه بزرگ و جداسازی ساده با میدان مغناطیسی خارجی، کاربردهای مختلفی دارند. یکی از این نانوذرات مغناطیسی، اکسید آهن است که ساختار بلوری اسپینل معکوس دارد. این ماده زیست‌سازگار و غیر سمی است، از این رو در بسیاری از موارد چون کاربردهای مغناطیسی با اشباع بالا برای انتقال ذرات با میدان مغناطیسی متناوب و کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود. هم‌چنین این ماده در نانوذرات هسته/پوسته به همراه سایر نانوذرات برای ارائه ویژگی‌های مغناطیسی به نانوذرات همراه، استفاده می‌شود [۲۹]. بررسی‌های گسترده‌ای برای دستیابی به انواع ساختارهای کامپوزیتی با عملکرد بهتر نسبت به اجزای جداگانه آن‌ها انجام شده است. لی و همکاران کامپوزیت هسته-پوسته Ag_2S/ZnS را با یک فرآیند گرمابی ساده سنتز کردند و اثر Ag_2S را بر ساختار، ریختار و ویژگی‌های نوری بررسی کردند [۳۰]. آن‌ها دریافتند که کارایی فوتوکاتالیزوری کامپوزیت Ag_2S/ZnS برای تجزیه محلول آبی رودامین B بسیار بالاتر از ZnS یا Ag_2S خالص زیر تابش نور مرئی است [۳۰]. ژانگ و همکاران نانوکامپوزیت $ZnS\text{-}Ag_2S$ را با روش گرمابی دو مرحله ای سنتز کرده و ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری بسیار خوبی را مشاهده کردند [۳۱]. ویژگی‌های ساختاری و تغییرات ریختاری با تنظیم نسبت وزنی پیش‌سازهای ZnS و $AgNO_3$ شد. آن‌ها ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌های به دست آمده را بر پایه تخریب رنگ متیل نارنجی بررسی کرده و نتیجه گرفتند که اصلاح سطح کره‌های ZnS با Ag_2S منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری در مقایسه با ZnS خالص شده است. افزون بر این، این روش را می‌توان برای تهیه سایر کاتالیزورهای کامپوزیتی بر پایه بر سولفید نیز گسترش داد [۳۱]. به طور مشابه، ترکیب‌های کامپوزیت ZnS جدید چون TiO_2/ZnS [۳۲]، ZnS/CdS [۳۳]، ZnS/ZnO [۳۴]، ZnS–CuS [۳۵] و [$ZnS–CoFe_2O_4$] [۳۶]، برای کاربردهای مختلف سنتز شده‌اند. از این رو، $ZnS\text{-}Ag_2S$ یک ساختار نامتجانس شناخته شده برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری است [۳۷ و ۳۸]. در سال ۲۰۲۱، وانگ و همکارانش از یک کامپوزیت مغناطیسی آلاییده با نانوذرات نقره برای تجزیه کاتالیزوری متیلن آبی، ۴-نیتروفنول و رودامین B استفاده کردند [۳۹]. این نانوکامپوزیت با یک روش دو مرحله ای تهیه شد. در مرحله نخست، ریزکره‌های مغناطیسی اصلاح شده با گروه‌های کربوکسیل $COOH\text{-}PS@Fe_3O_4$ با پلیمری شدن ریزامولسیونی سنتز شدند. سپس یون‌های نقره در سطح

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

ریزکره‌های $PS@Fe_3O_4$ جذب و بازسازی گردیدند. برای بررسی عملکرد کاتالیزوری این نانوکامپوزیت، آزمایش‌های تجزیه متیلن آبی، ۴-نیتروفنول و رودامین B در حضور $NaBH_4$ انجام شد [۳۹]. بازده کاتالیزوری این ماده به سطح ویژه بالای آن مربوط می‌شود. کاتالیزور $Ag@PS@Fe_3O_4$ به دلیل پراکندگی خوب و بارگذاری بالای نانوذرات نقره، جایگاه‌های فعال بسیاری داشت و از این رو، قابل پیش بینی بود که عملکرد کاتالیزوری خوبی از خود نشان دهد. در سال ۲۰۲۰، گوا و همکارانش ساختار نامتجانس Ag/MoS_2 Defective/α-Fe_2O_3 را به روش گرمابی سنتز کردند که عملکرد بسیار خوبی در تخریب فوتوکاتالیزوری فنتون و اسید سالیسیلیک تحت تابش نور مرئی و نور NIR-Vis نشان داد [۴۰]. به روشنی دیده شده است که توانایی جذب نوری α-Fe_2O_3 ترکیب شده با مواد دیگر به طور قابل‌توجهی بهبود می‌یابد [۴۰]. خراسانی‌پور و همکاران عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 پوشش داده شده با نانوذرات Fe_3O_4 را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که نانوکامپوزیت $ZnS/MoS_2/Fe_3O_4$ رنگ‌های متیل نارنجی و اسید قهوه ای را زیر تابش نور فرابنفش در مدت ۹۰ دقیقه به ترتیب ۸۵٫۶۰ و ۸۳٫۳۳ درصد تخریب می‌کند [۴۱]. به نظر می رسد که تهیه نانوفوتوکاتالیزور مغناطیسی قابل استفاده دوبارهبرای تجزیه رنگ‌های آلی ضروری باشد. این گونه نانوساختارها افزون بر عملکرد فوتوکاتالیزوری خوب در حضور نور خورشید، به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی به راحتی و به طور کامل از مخلوط واکنش جدا می‌شدند و قابل استفاده دوباره هستند.

در این پژوهش، نخست نانوذرات نقره سنتز شدند، سپس نانوذرات نقره به روش هم‌رسوبی شیمیایی با نانوذرات ZnS کامپوزیت شده و نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS را تشکیل دادند. در مرحله آخر، نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشانده شده و نانو فوتوکاتالیزور مغناطیسی $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ ایجاد شد. سنتز موفق ساختار سه تایی با روش‌های مختلف تایید شد. سپس پارامترهای مؤثر بر بازده واکنش‌های تخریب فوتوکاتالیزوری شامل مقدار ماده، مقدار رنگ و pH بهینه شدند. چنان که بیان شد، در این پژوهش از نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در تخریب نوری متیل قرمز زیر تابش نور مرئی و فرابنفش استفاده شد، نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ یک ماده زیست سازگار و غیر سمی است. این نانوکامپوزیت سه‌تایی به روش آسان و ارزان هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شد و دارای ویژگی‌های شگفت‌انگیزی از جمله روش سنتز آسان، سمیت کم، فعالیت سطحی بالا و قابل بازیابی و استفاده دوباره است که می‌تواند برای تصفیه پساب‌های صنعتی مفید باشد.

سنتز و مشخصه‌یابی

مواد

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ عبارت بودند از: استات روی ($ZnC_4H_6O_4$)، سولفید دی سدیم ($Na_2S.9H_2O$)، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ($C_{10}H_{16}N_2O_8Am$) یا EDTA، محلول آمونیاک (NH_3OH)، تیوره (H_2NCSNH_2)، اسید نیتریک (HNO_3)، کلرید آهن دو ظرفیتی ($FeCl_2$) ، کلرید آهن سه ظرفیتی (FeCl3)، آب یون زدایی شده، اتانول، نیترات نقره ($AgNO_3$) ، گلوکز ($C6H_{12}O_6$)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، متیل قرمز (Methyl Red). همه این مواد با خلوص بالا از شرکت های معتبر تهیه شدند.

سنتز نانوذرات Ag

نانوساختار نقره به روش همرسوبی شیمیایی تهیه شد. نانوذرات نقره با احیای نیترات نقره در محلول آبی پلی وینیل پیرولیدون تولید شدند. از گلوکز به عنوان عامل کاهنده و از هیدروکسید سدیم نیز برای تسریع واکنش استفاده شد. نخست محلول A با حل کردن ۳٫۴ گرم نیترات نقره در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و محلول B با ترکیب PVP، گلوکز و هیدروکسید سدیم در ۶۰ میلی لیتر آب تهیه شدند. محلول‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شده و سپس محلول A به آرامی به محلول B اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. ذرات با دستگاه فرامرکز گریز جدا شدند و فراورده چند بار با آب مقطر شسته شد تا اثر یون منفی NO_3 به طور کامل از بین رفت. الگوی XRD تشکیل ساختار بلوری Ag را تایید کرد.

سنتز نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS

نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS به روش همرسوبی سنتز شد؛ به این صورت که مقدار ۰٫۱ مولار از Ag سنتز شده با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط گردید سپس محلول‌های استات روی و EDTA به طور همزمان به آن اضافه و هم زده شدند. محلول Na_2S قطره قطره به این محلول اضافه شد سپس با افزودن

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

محلول آمونیاک، pH محلول نهایی به ۷ رسید. پس از هم زدن، رسوب تشکیل شده در چند مرحله فرامرکز گریزی و با آب مقطر شست‌وشو شد و سپس رسوب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در کوره خشک گردید. در این مرحله، نانوکامپوزیت دوتایی Ag_2S/ZnS ساخته و مشخصه یابی شد.

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی نامتجانس $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$

برای سنتز نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ ، مقدار ۰/۱ مولار از ماده ساخته شده در مرحله پیشین با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و در دستگاه فراصوت پراکنده شد، سپس محلول‌های $FeCl_3$ و $FeCl_2$ با نسبت مولی دو به یک آماده شده و به طور همزمان به سوسپانسیون Ag_2S/ZnS اضافه شدند. در مرحله بعد، pH محلول با افزودن قطره قطره محلول آمونیاک در مقدار ۹ تنظیم شد. در آخر، رسوب تشکیل شده با آهنربا جمع آوری و با آب مقطر شست‌وشو شد و پس از خشک شدن در کوره، مشخصه یابی گردید.

تهیه نمونه‌ها برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری

تخریب رنگ متیل قرمز با نانوکامپوزیت سه تایی $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ بررسی شد. به این ترتیب، ۲۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیزور به محلول ۲۰ ppm متیل قرمز اضافه شد و عملکرد تخریب رنگ در pH های اسیدی، قلیایی و خنثی که با استفاده از آمونیاک و اسید نیتریک تنظیم شده بودند، بررسی گردید. پس از افزودن فوتوکاتالیزور به رنگ، محلول در تاریکی قرار گرفت و به مدت حدود یک ساعت هم زده شد تا جذب/واجذب‌های سطحی صورت گرفته و به حالت تعادل برسد. پس از آن، محلول در معرض تابش نورهای فرابنفش و مرئی قرار گرفت و در گستره زمانی مشخص ۱۵ دقیقه، مقداری از محلول برای بررسی میزان تخریب رنگ برداشته و با طیف سنج بررسی شد. سرانجام، فوتوکاتالیزور برای استفاده دوباره با استفاده از آهنربای ساده از محلول رنگ جدا خشک شد.

روش‌های مشخصه یابی

ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و سرانجام فوتوکاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده بررسی گردید. مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی آن‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل ایکسپرتپرو شرکت پآنالتیکال، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل نیکلتیس شرکت ترموساینتفیک، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مدل ای‌ام 100 kV شرکت زایس، جذب و واجذب سطحی نیتروژن با دستگاه مدل بلسرپ شرکت میکروتراک بل کراپ و طیف‌سنج نورتابی (PL) مدل کاری اسلیپس شرکت واریان انجام شدند.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو X

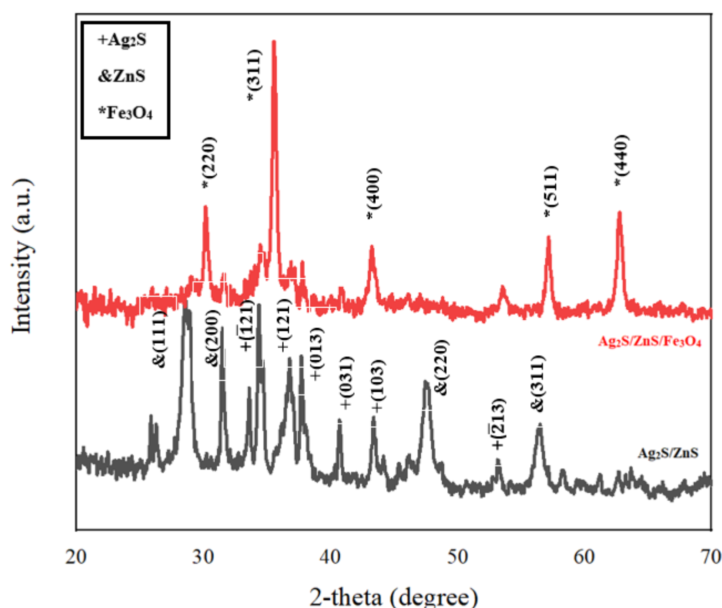
الگوی پراش پرتوی X یک روش استاندارد برای تشخیص فازهای ماده و ساختار آن‌ها و هم‌چنین تعیین میانگین فواصل بین اتمی و ویژگی‌های ساختاری شامل ثابتهای شبکه، اندازه و شکل بلورهاست [۴۲]. شکل ۱ الگوی پراش پرتوی X نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. الگوهای XRD با قله‌های مشخصه با ساختار تک میل Ag_2S، ساختار مکعبی Fe_3O_4 و ZnS همخوانی خوبی دارند. وجود قله‌های پراش ZnS در ۲۸/۵۸، ۳۲/۱۲، ۴۷/۵۳ و ۵۶/۴۲ درجه مربوط به صفحه‌های پراشی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز بلند روی و گروه فضایی مکعبی f4-3m مطابق با کارت استانداردJCPDS شماره ۷۷-۲۱۰۰، شواهد قانع کننده ای از بارگذاری موفق ZnS روی Ag_2S هستند [۴۳]. قله‌های در ۳۰/۱۶، ۳۵/۵۲، ۴۳/۱۷، ۵۷/۱۰ و ۶۲/۷۱ درجه مربوط به صفحه‌های پراشی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار مکعبی Fe_3O_4 و گروه فضایی مکعبی Fd-3m مطابق کارت استاندارد JCPDS با شماره ۷۶-۰۹۵۸ [۴۴] و قله‌های در ۳۶/۸۰، ۳۷/۱۰ و $^{\circ}$ ۴۴/۲۱ مربوط به صفحه‌های پراشی (۱۲۱)، (۰۱۳) و (۱۰۳) مربوط به ساختار تک میل Ag_2S با گروه فضایی p21/n مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۴۱۵-۹۰۱-۹۶ هستند [۴۵، ۴۶]. هیچ قله مشخصه‌ای که به ناخالصی یا فازهای ناخواسته نسبت داده شود در الگوی پراش پرتوی X دیده نشد.

تحلیل نتایج طیف تبدیل فوریه فروسرخ

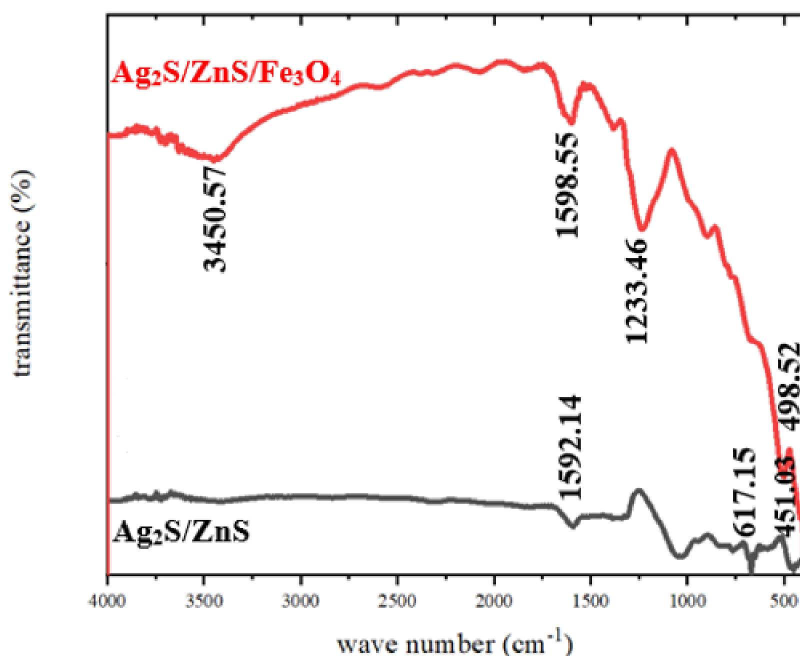
طیف FTIR نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در شکل ۲ آورده شده است. قله‌های در حدود ۳۴۵۰ و cm^{-1} ۱۵۹۹ به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی کششی و خمشی پیوندهای H-O-H آب جذب شده در سطح این ترکیب است [۴۷]. قله های در ۴۵۱ و cm^{-1} ۶۱۷ مربوط به پیوندهای شیمیایی Ag_2S هستند [۴۵]. قله در cm^{-1} ۱۰۲۶ مربوط به حالت ارتعاش خمشی Zn-S نانوذرات سولفید روی است که تشکیل نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS را تایید می‌کند [۴۳]. با بارگذاری مگنتیت، قله

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

جدیدی در cm^{-1} ۴۹۹ ظاهر شده که مربوط به حالت ارتعاش خمشی Fe-O در نانوذرات مگنتیت است. هم‌چنین قله‌های بارگذاری نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS به دلیل پیش‌ساختار جدید کمی جابه‌جا شده و به دلیل همپوشی با هم، برخی قله‌ها حذف شده‌اند که نشان‌دهنده تشکیل نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ و بارگذاری موفق Fe_3O_4 است [۴۴، ۴۸].



شکل۱ الگوی پراش پرتوی X نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ و شاخص‌های میلر مربوط به هر یک.

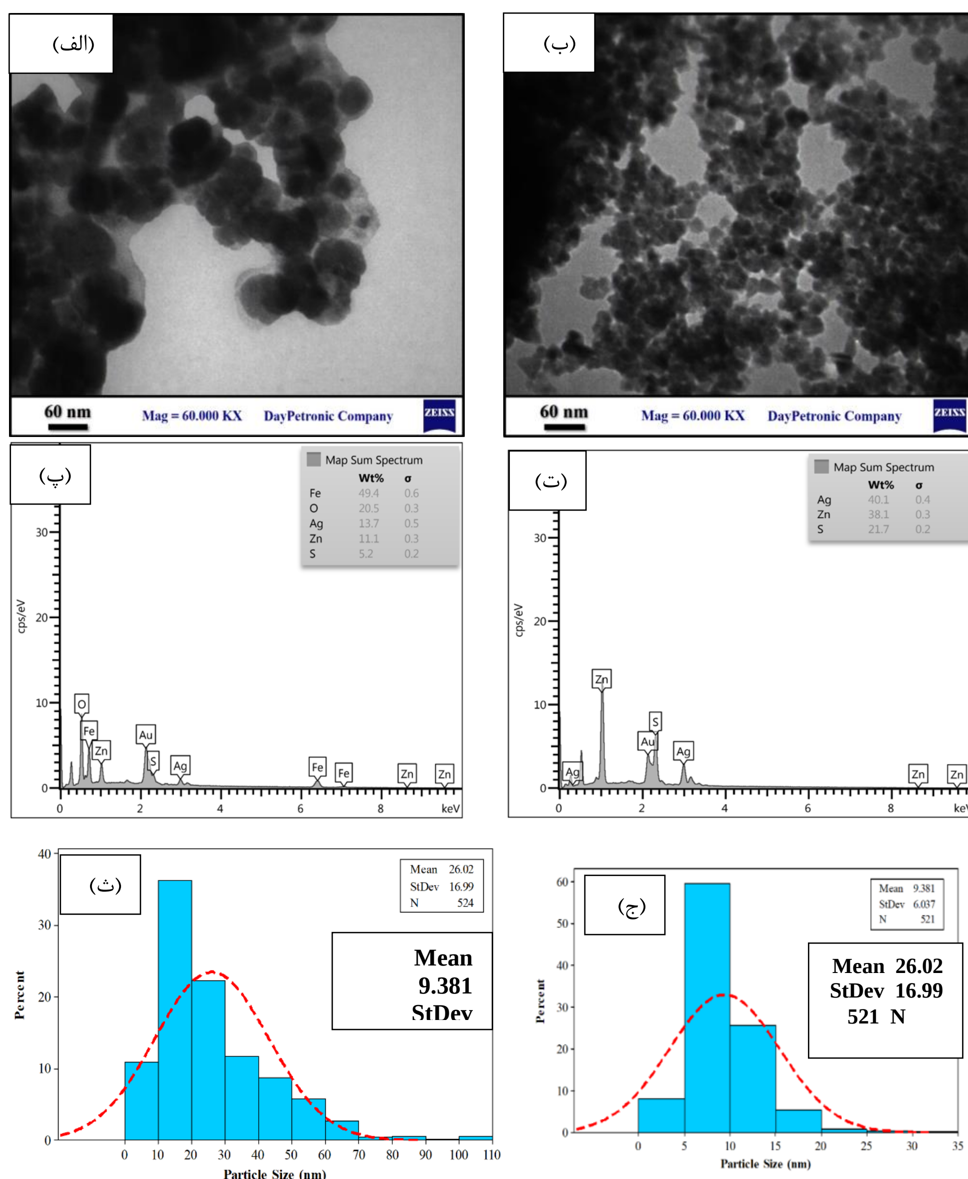


شکل۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی

تصاویر TEM برای بررسی ریختار و تعیین اندازه کامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ ثبت شدند. نتایج این آنالیز در شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوذرات Ag_2S دارای ریختار کروی هستند و به خوبی در قالب نانوکامپوزیت پراکنده شده‌اند. نانوذرات ZnS نیز دارای ریخت کروی و منظمی هستند که روی سطح ریزکره‌های Ag_2S قرار گرفته‌اند (شکل ۳ الف). شکل ۳ ب نشان دهنده‌ی شکل ظاهری نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ بوده که از بارگذاری Fe_3O_4 روی کامپوزیت Ag_2S/ZnS تشکیل شده است. طیف پراکندگی انرژی پرتوی X (EDX) نانوکامپوزیت‌ها در شکل-های ۳ پ و ت، آورده شده است. شدید بودن قله Zn نسبت به Ag نشان می‌دهد که ZnS روی سطح Ag_2S قرار گرفته است. نمودار توزیع اندازه ذرات به خوبی با تابع گاوسی همخوانی دارد که نشان می دهد که ذرات به طور یکنواخت توزیع شده اند و اندازه متوسط ذرات به ترتیب حدود ۹ و ۲۶ نانومتر برای نانوکامپوزیت های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ است (شکل ۳ ث و ج).



شکل ۳ تصاویر TEM (الف) Ag_2S/ZnS و (ب) $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$، نتایج EDX (پ) Ag_2S/ZnS و (ت) $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ و منحنی توزیع اندازه ذرات نانوکامپوزیت های (ث) Ag_2S/ZnS و (ج) $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

طیف نورتابی

طول عمر حامل‌های بار القایی نقش مهمی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیزوری دارد. از این رو، طول عمر حامل‌های بار در نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیزوری باید افزایش یابد، به بیان دیگر، باید بازده بازترکیب حامل‌ها کاهش یابد. طیف‌سنجی نورتابی می‌تواند برای بررسی جداسازی بار و بازده انتقال حامل‌ها به سطح نمونه استفاده شود [۴۹]. طیف نورتابی نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در دمای اتاق با طول موج برانگیختگی ۲۸۰ نانومتر در شکل ۴ آورده شده است. طیف نورتابی دو نانوکامپوزیت، دو قله متفاوت در حدود ۳۲۰ و ۶۴۰ نانومتر نشان می‌دهد. شدت قله نانوکامپوزیت $Ag_2/ZnS/Fe_3O_4$ کم‌تر از نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS بوده که نشان دهنده کاهش موثر بازترکیب جفت الکترون–حفره و افزایش طول عمر الکترون–حفره است. در واقع، Fe_3O_4 بارگذاری شده روی Ag_2S/ZnS می‌تواند مانع بازترکیب الکترون–حفره شود. این رخداد باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ می‌شود [۳۳].

جذب و واجذب سطحی نیتروژن

برای به دست آوردن ظرفیت جذب نانوکاتالیزور نسبت به آلاینده، سطح ویژه به روش BET برای نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ محاسبه شد. BET در واقع نشان دهنده رفتار مولکول‌های گاز در پدیده‌ی جذب سطحی روی سطوح جامد و محاسبه سطح ویژه مواد جاذب سطحی است. نتایج مربوط به سطح ویژه نانوکامپوزیت‌ها که در جدول ۱ آمده است با استفاده از معادله خطی BET تعیین شده‌اند.

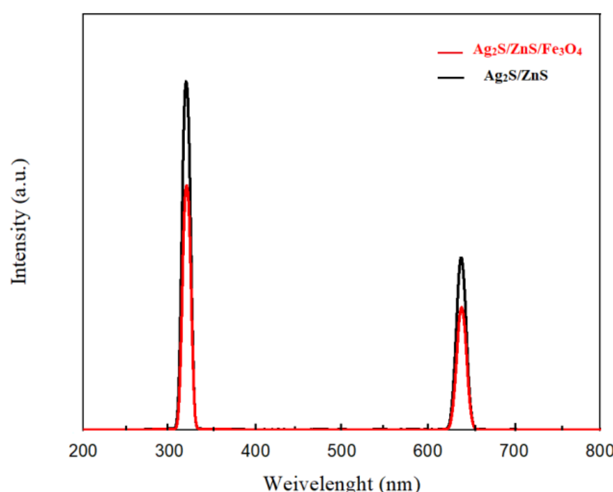
$$1/[(P_0/P)-1] = (1/V_m C) + [(C-1)/V_m C](P/P_0) \quad (۱)$$

$$S_{BET} = V_m N/\sigma m \times 22414 \quad (۲)$$

این روابط، P/P_0 فشار نسبی گاز جذب شده، V_m حجم مورد نیاز برای تشکیل تک لایه، N عدد آووگادرو، σ سطح مقطع گاز جذب شده (در این جا، نیتروژن)، m جرم نمونه و عدد ۲۲۴۱۴ حجم یک مول گاز جذب شده در شرایط استاندارد و S_{BET} مساحت سطح ویژه است. بر این اساس، مساحت تقریبی برای نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS برابر با ۶٫۰۸۴ m^2/g و برای نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ برابر با ۲۵٫۱۷ m^2/g به دست آمد (شکل ۵). سطح کم نانوکامپوزیت دوتایی نشان دهنده‌ی متخلخل بودن آن است و ویژگی‌های جذب و دفع N_2 به اندازه کافی خوب نیست. با بارگذاری مگنتایت، سطح ویژه افزایش یافته است و نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS می‌تواند در فرآیندهای کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری بازده بالاتری از خود نشان دهد [۴۹].

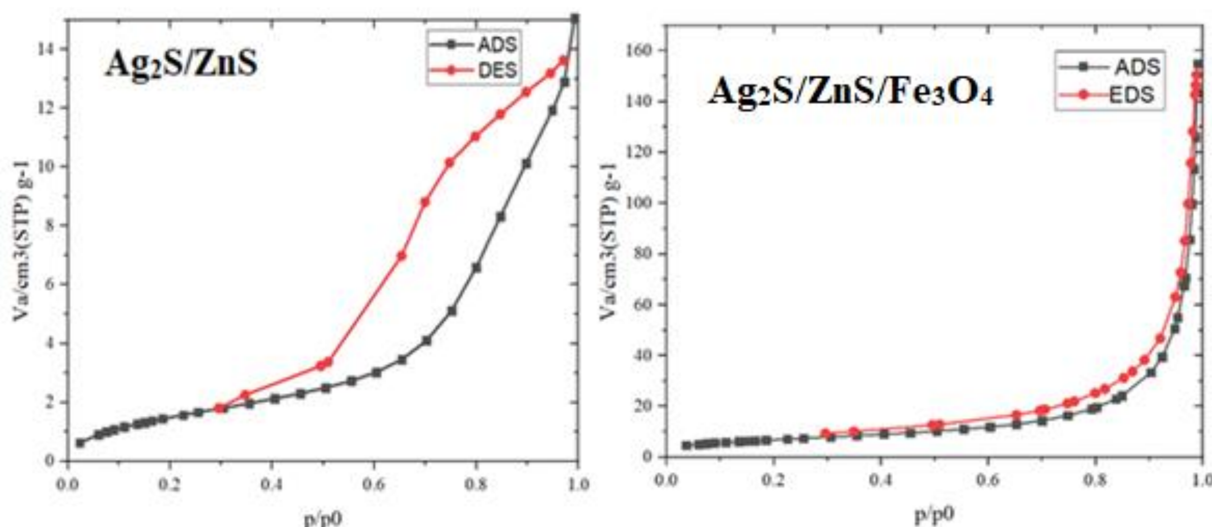
جدول ۱ مساحت سطح ویژه، حجم حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها برای دو نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

نمونه	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفره ها (cm^3/g)	توزیع اندازه حفره ها (nm)
Ag_2S/ZnS	۶٫۰۸۳	۰٫۰۲۲	۱۵٫۰۴۹
$Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$	۲۵٫۱۷	۰٫۲۳۶	۳۷٫۶۱۴



شکل۴ طیف نورتابی نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]



شکل۵ منحنی‌های BET نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$.

ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$

تخریب رنگ متیل قرمز با قله مشخصه ۴۸۰ نانومتر زیر تابش نورهای مرئی و فرابنفش با ثبت طیف جذب UV-Vis بررسی شد. با افزایش زمان تابش، شدت قله جذب کاهش می‌یابد که باعث کاهش غلظت رنگ یا به بیانی، تخریب رنگ می‌شود. برای تعیین درصد تخریب رنگ از رابطه (۱۰۰× $((C_0-C_t/C_0)$ استفاده شد که C_0 و C_t به ترتیب جذب اولیه در زمان شروع فعالیت فوتوکاتالیزوری و پایانی بر پایه شدت جذب از نمونه پس از گذشت مدت زمان t از شروع واکنش هستند [۲۹، ۳۰].

نتایج برآمده از تخریب رنگ متیل قرمز

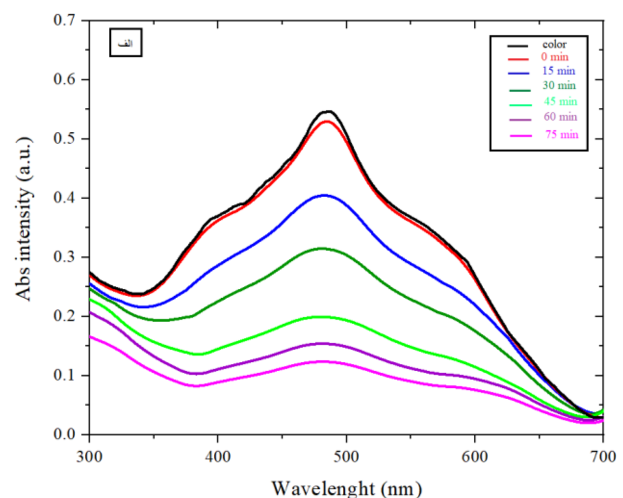
کارایی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ با تجزیه نوری رنگ متیل قرمز در مدت ۷۵ دقیقه زیر تابش نورهای مرئی و فرابنفش بررسی شد. نتایج تخریب رنگ این نانوکامپوزیت‌ها زیر تابش نور فرابنفش در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، بازده تخریب نوری $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ بیش ازAg_2S/ZnS است. نانوکامپوزیت‌های Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ رنگ متیل قرمز را زیر تابش نور فرابنفش، در مدت ۷۵ دقیقه به ترتیب ۷۶/۴۰ و ۹۰/۸۰ درصد تخریب کردند. شکل ۷ بازده تخریب نوری Ag_2S/ZnS و $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ را زیر تابش نور مرئی در مدت زمان ۷۵ دقیقه نشان می‌دهد که رنگ متیل قرمز به ترتیب ٪۵۷/۷۰ و ٪۸۲/۷۰ را تخریب کردند. سطح ویژه بالاتر نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ باعث می‌شود که واکنش دهنده‌های بیشتری برای تخریب رنگ و عملکرد سریع‌تر واکنش فوتوکاتالیزوری تولید شوند [۱۷]. از سوی دیگر، شدت PL کمتر $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در مقایسه با Ag_2S/ZnS نشان می‌دهد که نرخ بازترکیب جفت الکترون-حفره کاهش یافته و طول عمر جفت الکترون-حفره بیشتر شده و در نتیجه بازده واکنش فوتوکاتالیزوری افزایش یافته است. تفاوت کم منحنی‌های تخریب رنگ و زمان صفر مربوط به جذب و واجذب‌های سطحی طی هم‌خوردن محلول واکنش در زمان تاریکی است.

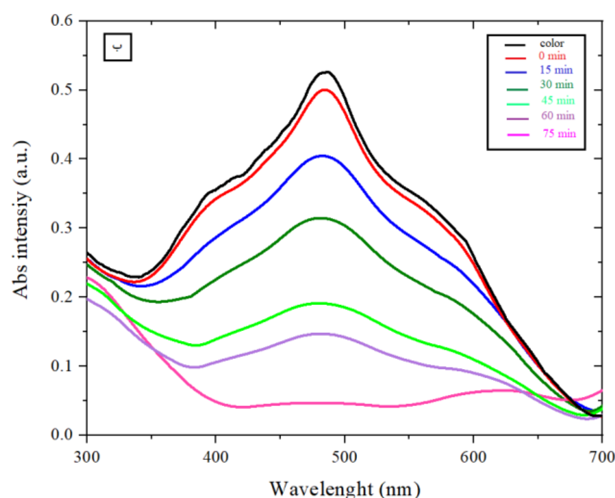
اثر pH بر تخریب رنگ متیل قرمز

اثر pH بر واکنش‌های فوتوکاتالیزوری به طور گسترده بررسی شده است. تصفیه آب فوتوکاتالیزوری به شدت وابسته به pH است، زیرا pH بر بار ذرات کاتالیزور و موقعیت نوارهای رسانش و ظرفیت اثر دارد [۵۰]. برای بررسی اثر pH بر تخریب رنگ متیل قرمز توسط فوتوکاتالیزور $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$، سه نوع محلول واکنش با pHهای اسیدی، خنثی و قلیایی مقایسه شدند که در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. تنظیم اولیه pH پیش از فوتوکاتالیز با آمونیوم و اسید نیتریک انجام شد. با تنظیم pH

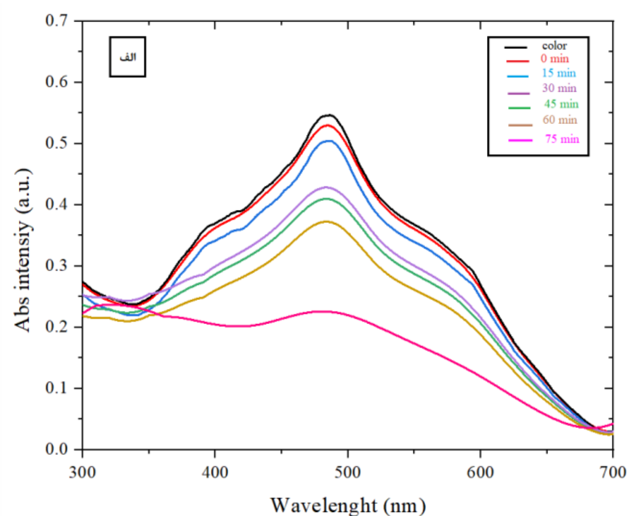
[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

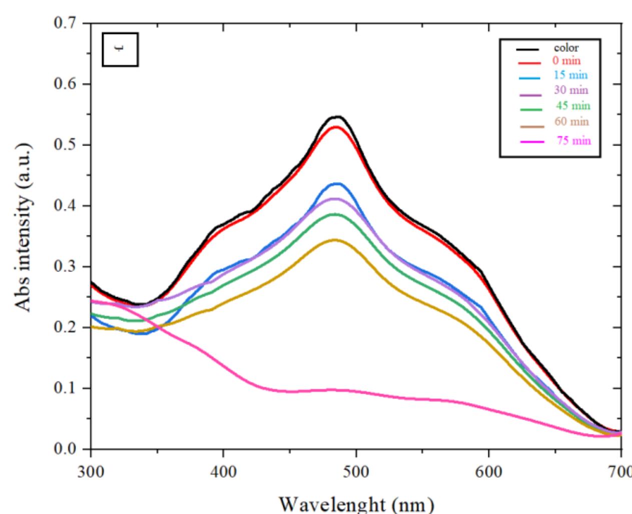
محلول از اسیدی به قلیایی، تجزیه رنگ در ۷۵ دقیقه از حدود ۹۹٪ به ۲۸٪ کاهش یافت. از این رو، محلول واکنش اسیدی با pH بهینه در آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. این نتایج نشان می‌دهد که تخریب رنگ به طور چشمگیری با افزایش pH کاهش می‌یابد. این روند را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که در محلول واکنش با pH اسیدی، رنگ به دلیل افزایش جاذبه الکترواستاتیکی بین گونه‌های آنیونی و کاتیونی با بیشترین یونش مولکولی مواجه می‌شود. افزون بر این، در pH قلیایی، یون‌های هیدروکسیل باعث تشکیل ترکیب‌های محلول در آب می‌شوند و در نتیجه، حذف رنگ به تأخیر می‌افتد. تولید رادیکال هیدروکسیل در محلول اسیدی کمی بیشتر از محلول قلیایی بوده و پایداری آن نیز بیشتر است، به طوری که فرآیند اکسایش در محلول اسیدی نسبت به قلیایی عملکرد بهتری دارد [۵۱].





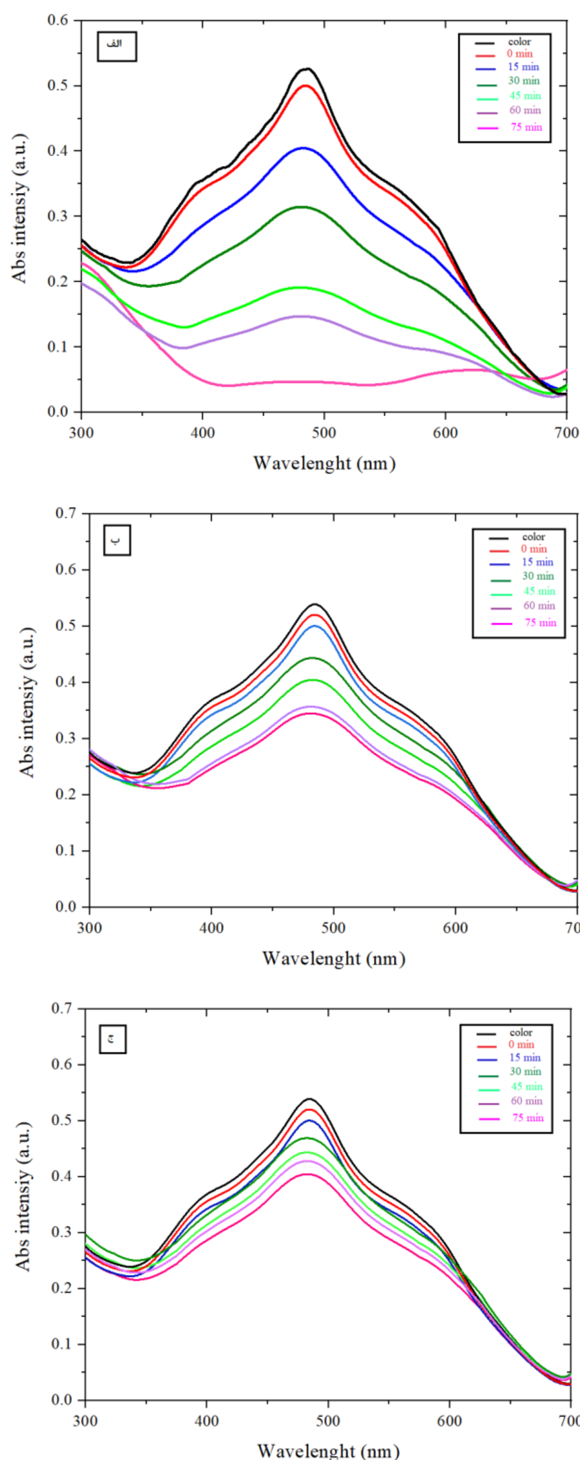
شکل ۶ منحنی تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتوکاتالیزور (الف) Ag_2S/ZnS و (ب) $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ زیر تابش نور UV در مدت ۷۵ دقیقه.





شکل ۷ بازده تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتوکاتالیزورهای (الف) Ag_2S/ZnS و (ب) $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ زیرتابش نورمرئی در مدت ۷۵ دقیقه.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]



شکل ۸ بازده تخریب رنگ متیل قرمز برای فوتوکاتالیزور $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ زیر تابش نور فرابنفش در مدت ۷۵ دقیقه در (الف) pH=۳، (ب) pH=۷ و (پ) pH=۹.

برداشت

در این پژوهش، نخست نانوذرات نقره به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شدند سپس با استفاده از نانوذرات نقره و پیش ماده‌های روی و سولفور، نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS به روش هم‌رسوبی سنتز گردید و در ادامه نانوذرات Fe_3O_4 به همین روش روی نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS پوشش داده شدند سرانجام نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ به دست آمد. برای تایید سنتز موفق این نانوکامپوزیت‌ها و بررسی ویژگی‌های

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

ساختاری و ریختاری آن‌ها، از روش‌های مختلفی از جمله FTIR، XRD، TEM و BET، استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس حضور ساختار مکعبی را برای ZnS و Fe_3O_4 و ساختار تک میل را برای Ag_2S نشان داد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی ساختار این ترکیب‌ها را تأیید کرد. تصاویر TEM تشکیل نانوکامپوزیت‌ها و هم‌چنین بارگذاری نانوذرات Fe_3O_4 بر نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS را نشان داد. در آزمایش BET، سطح ویژه‌ی بیشتر نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ باعث می‌شود که واکنش‌دهنده‌های بیشتری مایل به انجام تخریب رنگ باشند و واکنش فوتوکاتالیزوری سریع‌تر انجام شود. در طیف نورتابی دو نانوکامپوزیت، شدت قله نانوکامپوزیت $Ag_2/ZnS/Fe_3O_4$ ضعیف‌تر از نانوکامپوزیت Ag_2S/ZnS بود که نشان دهنده کاهش موثر بازده بازترکیب جفت الکترون-حفره و افزایش طول عمر الکترون-حفره است. در واقع، Fe_3O_4 بارگذاری شده روی Ag_2S/ZnS می‌تواند مانع بازترکیب الکترون-حفره شود و این رخداد باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیزوری $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها در تخریب رنگ آلی متیل قرمز بررسی گردید که دیده شد که نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ رنگ متیل قرمز را در مدت ۷۵ دقیقه زیر تابش نور فرابنفش به میزان ۹۰٫۸۰٪ و زیر تابش نور مرئی به میزان ۸۲٫۷۰ تخریب کرد. نانوکامپوزیت $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ در تخریب رنگ آلی کارآمدتر است و هم‌چنین به دلیل داشتن ویژگی مغناطیسی به راحتی با یک آهنربای ساده از محلول رنگ جدا شده و امکان استفاده دوباره فوتوکاتالیزور در تخریب رنگ با بازیافت مخلوط واکنش فراهم می‌شود. از این رو، $Ag_2S/ZnS/Fe_3O_4$ یک فوتوکاتالیزور ایمن و قابل بازیافت است که می‌تواند رنگ‌های صنعتی را در محیط آبی حذف کند.

قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از حمایت‌های دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان در انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی نمایند.

مراجع

[1] Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N., *"The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth"*, Journal of environmental management, 69 (2003) 229-238.

[2] Güy N., Atacan K., Karaca E., Özacar M., *"Role of Ag_3PO_4 and Fe_3O_4 on the photocatalytic performance of magnetic $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ nanocomposite under visible light irradiation"*, Solar Energy, 166 (2018) 308-316.

[3] Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., *"Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview"*, Rsc Advances, *2* (2012) 6380-6388.

[4] Zeghioud H., Assadi A. A., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Rtimi S., *"Photocatalytic performance of CuxO/TiO_2 deposited by HiPIMS on polyester under visible light LEDs: Oxidants, ions effect, and reactive oxygen species investigation"*, Materials, 12 (2019) 412.

[5] Nguyen-Tri P., Ghassemi P., Carriere, P., Nanda S., Assadi A. A., Nguyen D. D., *"Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review"*, Polymers, 12 (2020) 1142.

[6] Assadi A. A., Bouzaza A., Wolbert D., *"Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO_2 combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 310 (2015) 148-154.

[7] Azzaz A. A., Jellali S., Akrout H., Assadi A. A., Bousselmi L., *"Dynamic investigations on cationic dye desorption from chemically modified lignocellulosic material using a low-cost eluent: Dye recovery and anodic oxidation efficiencies of the desorbed solutions"*, Journal of cleaner production, 201 (2018) 28-38.

[8] Kumar S. G., Devi L. G., *"Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics"*, The Journal of physical chemistry A, 115 (2011) 13211-13241.

[9] Kane A., Assadi A. A., El Jery A., Badawi A. K., Kenfoud H., Baaloudj O., Assadi A. A., *"Advanced photocatalytic treatment of wastewater using immobilized titanium dioxide as a*

[18] Liu Y., Jiao Y., Zhang Z., Qu F., Umar A., Wu X., *"Hierarchical SnO_2 nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications"*, ACS applied materials & interfaces, 6 (2014) 2174-2184.

[19] Karunakaran C., Raadha S. S., Gomathisankar P., *"Microstructures and optical, electrical and photocatalytic properties of sonochemically and hydrothermally synthesized SnO_2 nanoparticles"*, Journal of alloys and compounds, 549 (2013) 269-275.

[20] Li X., Lu X., Meng Y., Yao C., Chen Z., "Facile synthesis and catalytic oxidation property of palygorskite/mesocrystalline Ce1−xMnxO_2 nanocomposites", Journal of alloys and compounds, 562 (2013) 56-63.

[21] Shankar M. V., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J., *"Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: kinetics and pathways"*, Chemosphere, 66 (2007) 767-774.

[22] Han C., Ge L., Chen C., Li Y., Xiao X., Zhang Y., Guo L., *"Novel visible light induced Co_3O_4-g-C_3N_4 heterojunction photocatalysts for efficient degradation of methyl orange"*, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 546-553.

[23] Shi S., Gondal M. A., Al-Saadi A. A., Fajgar R., Kupcik J., Chang X., ... Seddigi Z. S., *"Facile preparation of g-C_3N_4 modified BiOCl hybrid photocatalyst and vital role of frontier orbital energy levels of model compounds in photoactivity enhancement"*, Journal of colloid and interface science, 416 (2014) 212-219.

[24] Sadovnikov S. I., Gerasimov E. Y., *"Synthesis and Characterization of $(Ag_2S)_x(ZnS)$ Heteronanostructures"*, In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1008, No. 1, p. 012019), (2020).

[25] Ruiz Gómez D., *"Synthesis and characterization of Ag_2S-based nanoparticles as luminescence nanothermomethers"*, (2019).

[26] Fang X., Wu L., Hu, L., *"ZnS nanostructure arrays: a developing material star"*, Advanced Materials, 23 (2011) 585-598.

photocatalyst in a pilot-scale reactor: process intensification", Materials, 15 (2022) 4547.

[10] Akpan U. G., Hameed B. H., *"Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: a review"*, Journal of hazardous materials, 170 (2009) 520-529.

[11] Wang J., Li B., Chen J., Li, N., Zheng J., Zhao J., Zhu Z., *"Diethylenetriamine-assisted synthesis of CdS nanorods under reflux condition and their photocatalytic performance"*, Journal of alloys and compounds, 535 (2012) 15-20.

[12] Peng S., Li L., Wu Y., Jia L., Tian, L., Srinivasan M., Mhaisalkar S. G., *"Size-and shape-controlled synthesis of $ZnIn_2S_4$ nanocrystals with high photocatalytic performance"*, CrystEngComm, 15 (2013) 1922-1930.

[13] Meng X., Tian G., Chen Y., Zhai R., Zhou J., Shi Y., Fu, H., *"Hierarchical CuS hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties"*, CrystEngComm, 15 (2013) 5144-5149.

[14] Muruganandham M., Amutha R., Repo E., Sillanpää M., Kusumoto Y., Abdulla-Al-Mamun M. D. *"Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic degradation of Methyl Orange dye"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216 (2010) 133-141.

[15] Madhusudana G., Kumar P. S., Kumar D. P., Srikanth V. V., Shankar M. V., *"Photocatalytic performance of rice grain shaped ZnO microrods under solar irradiation"*, Materials Letters, 128 (2014) 183-186.

[16] Kumar D. P., Shankar M. V., Kumari M. M., Sadanandam G., Srinivas B., Durgakumari V., *"Nano-size effects on CuO/TiO_2 catalysts for highly efficient H_2 production under solar light irradiation"*, Chemical communications, 49 (2013) 9443-9445.

[17] Tang H., Zhang D., Tang G., Ji X., Li C., Yan X., Wu Q., *"Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 nanospheres"*, Journal of Alloys and Compounds, 591 (2014) 52-57.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

[27] Wang, Q., Wang, H., Yang Y., Jin L., Liu Y., Wang Y., Zhang H., *"Plasmonic Pt superstructures with boosted near-infrared absorption and photothermal conversion efficiency in the second biowindow for cancer therapy"*, Advanced Materials, 31 (2019) 1904836.

[28] Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z., *"Multifunctional composite core–shell nanoparticles"*, Nanoscale, 3 (2011) 4474-4502.

[29] Coey J. M., *"Magnetism and magnetic materials"*, Cambridge university press, (2010).

[30] Li H., Xie F., Li W., Yang H., Snyders R., Chen M., Li, W., *"Preparation and photocatalytic activity of Ag_2S/ZnS core–shell composites"*, Catalysis Surveys from Asia, 22 (2018) 156-165.

[31] Zhang H., Wei B., Zhu L., Yu J., Sun W., Xu L., *"Cation exchange synthesis of ZnS–Ag_2S microspheric composites with enhanced photocatalytic activity"*, Applied surface science, 270 (2013) 133-138.

[32] Franco A., Neves M. C., Carrott M. R., Mendonça M. H., Pereira M. I., Monteiro O. C., *"Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO_2/ZnS nanocomposites"*, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 545-550.

[33] Liu S., Wang Z., Liu H., Xu Q., *"Hydrothermal synthesis and optical property of ZnS/CdS composites"*, Journal of Materials Research, 28 (2013) 2970-2976.

[34] Lin D., Wu H., Zhang R., Zhang W., Pan W., *"Facile synthesis of heterostructured ZnO–ZnS nanocables and enhanced photocatalytic activity"*, Journal of the American Ceramic Society, 93 (2010) 3384-3389.

[35] Yu J., Zhang J., Liu S., *"Ion-exchange synthesis and enhanced visible-light photoactivity of CuS/ZnS nanocomposite hollow spheres"*, The Journal of Physical Chemistry,114 (2010) 13642-13649.

[36] Senapati K. K., Borgohain C., Phukan P., *"$CoFe_2O_4$–ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst"*, Catalysis Science Technology, 2 (2012) 2361-2366.

[37] Ghosh Chaudhuri R., Paria S., *"Optical properties of double-shell hollow ZnS–Ag_2S nanoparticles"*, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 23385-23390.

[38] Shen S., Zhang Y., Peng L., Du Y., Wang Q., *"Matchstick-Shaped Ag_2S–ZnS Heteronanostructures Preserving both UV/Blue and Near-Infrared Photoluminescence"*, Angewandte Chemie, 123 (2011) 7253-7256.

[39] Wang Y., Gao P., Wei Y., Jin Y., Sun S., Wang Z., Jiang Y., *"Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe_3O_4@ PS@ Ag) as highly efficient reusable catalyst for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes"*, Journal of Environmental Management, 278 (2021) 111473.

[40] Guo M., Xing Z., Zhao T., Qiu Y., Tao B., Li Z., Zhou W., *"Hollow flower-like polyhedral α-Fe_2O_3/Defective MoS_2/Ag Z-scheme heterojunctions with enhanced photocatalytic - Fenton performance via surface plasmon resonance and photothermal effects"*, Applied Catalysis B: Environmental, 272 (2020) 118978.

[41] Khorasanipour N., Iranmanesh P., Saeednia S., Yazdi S. T., *"Photocatalytic degradation of Naphthol Green in aqueous solution through the reusable ZnS/MoS_2/Fe_3O_4 magnetic nanocomposite"*, Surfaces and Interfaces, 36 (2023) 102613.

[42] Guinebretière R., *"X-ray diffraction by polycrystalline materials"*, John Wiley & Sons (2013).

[43] Riazian M., Yousefpoor M. *"Photo-degradation of Methylene Orange by zinc-sulfide nanoparticles synthesized via hydrothermal method"*, Iranian Journal of Health and Environment, 14 (2021) 1-18.

[44] Yao Y., Gao B., Wu F., Zhang C., Yang L., *"Engineered biochar from biofuel residue: characterization and its silver removal potential"*, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 2015 10634–10640.

[45] Kannan K., Prasad L. G., Agilan S., Muthukumarasamy N., *"Investigations on Ag_2S/PVA-PEG polymer nanocomposites: An*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.2.379]

catalytic degradation of organic dyes", Cellulose, 26 (2019) 6797-6812.

[49] Kalpana K., Selvaraj V., "*ZnS/SnS/Ag_2S photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination towards wastewater treatment*", Research on Chemical Intermediates, 43 (2017) 423-435.

[50] Jiang Y., Pétrier C., Waite T. D., "*Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution*", Ultrasonics sonochemistry, 9 (2002) 163-168.

[51] Liu Y., Zhu K., Su M., Zhu H., Lu J., Wang Y., Zhang Y., "*Influence of solution pH on degradation of atrazine during UV and UV/H_2O_2 oxidation: Kinetics, mechanism, and degradation pathways*", RSC advances, 9 (2019) 35847-35861.

effectual nonlinear optical material", Optik, 170 (2018) 10-16.

[46] Solomon G., Mazzaro R., You S., Natile M.M., Morandi V., Concina I. and Vomiero A., "*Ag_2S/MoS_2 nanocomposites anchored on reduced graphene oxide: Fast interfacial charge transfer for hydrogen evolution reaction*", ACS applied materials and interfaces 11 (2019) 22380-22389.

[47] Liu H., Guo W., Li Y., He S., He C., "*Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO_2/WO_3-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light*", Journal of Environmental Chemical Engineering, 6 (2018) 59-67.

[48] Zahedifar M., Shirani M., Akbari A., Seyedi N., "*Green synthesis of Ag_2S nanoparticles on cellulose/Fe_3O_4 nanocomposite template for*